



Synthesis and Structures of Cycloarylenes as Finite Nanocarbon Molecules

著者	松野 太輔
号	62
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	理博第2862号
URL	http://hdl.handle.net/10097/58862

論文内容要旨

氏 名	松野 太輔	提出年	平成 26 年
学位論文の 題 目	Synthesis and Structures of Cycloarylenes as Finite Nanocarbon Molecules (有限ナノカーボン分子としてのシクロアリーレン類の合成と構造)		

論文目次

- Chapter 1. Introduction: Finite Nanocarbon Molecules
- Chapter 2. π -Lengthened Finite Single-Wall Carbon Nanotube Molecules
- Chapter 3. Geometric Measures for Finite Single-Wall Carbon Nanotube Molecules
- Chapter 4. A Finite Defective Graphene Molecule and Its Illusory Molecular Structure
- Chapter 5. Summary and Outlook

論文内容要旨

第 1 章 序論：有限ナノカーボン分子

カーボンナノチューブ (CNT)，グラフェンなどのナノカーบอนは、 sp^2 炭素からなる剛直な構造体である。20 世紀後半から相次いで発見されて以来、材料科学者や物理学者、数学者の興味を引きつけてきた。その π 電子豊富な分子構造は構造有機化学の観点からも興味深い研究対象であるが、CNT やグラフェンは「化学種」、すなわち複雑な構造をもつ分離不可能な混合物であり、純粋な化学構造をもつ「分子性物質」として取り扱えないためにその構造化学は現在に至るまで未開拓であった。ナノカーボンの特徴的な分子構造をもち、かつ分子性物質として扱い得る「有限ナノカーボン分子」の合成はナノカーボンの構造化学を理解する上で有効な手段である。CNT の構造的特徴を有する「有限長 CNT 分子」は数例が報告されており、特にごく最近ではフェニレンを輪状に連ねたシクロパラフェニレン (CPP) の合成が相次いで報告され、その化学的・物理学的性質の解析が進んでいる。しかしながら CPP においては、フェニレン部位の自由回転により一定の筒状構造が保たれないという構造的瑕疵があった。比較的大きな芳香環からなるシクロアリーレンにおいて構築単位 of 回転が妨げられ、一定の筒状構造の構築が可能なことを示したのが [4]シクロクリセニレン ([4]CC) であった。一方グラフェンの構造的特徴を有する「有限グラフェン分子」としては、巨大な多環式芳香族炭化水素が比較的古くから検討されている。最近になって、構造欠陥部位やジグザグ末端などの特異な電子構造・分子構造に着目した研究が展開されつつある。本博士研究では、芳香環を環状に連結したシクロアリーレンを有限ナノカーボン分子と捉え、その構造化学研究を展開した。

第2章 π 系を伸長した有限長単層カーボンナノチューブ分子

第2章では、 π 系を伸長した新たな有限長 CNT 分子である[4]シクロ-2,8-アントラントレニレン ([4]CA_{2,8}) の合成と構造解析を行った。CNT の重要な構造的特徴の一つは直径に比して非常に長い筒状構造であるが、第1章で紹介した従来の有限長 CNT 分子はいずれも短いベルト状構造の構築に留まっていた。そこで本章では次なる展開として、そのチューブ長の伸長を目指した。 π 系伸長有限長 CNT 分子の分子設計にあたっては、大量生産されている赤色顔料、pigment red 168 に着目した。Pigment red 168 は、クリセンよりも大きな sp² 炭素骨格を既に有しており、数段階の官能基変換によって短工程での有限長 CNT 分子の合成が可能となる。顔料から短工程で合成したジボリルアントラントレンを用い、白金四角錯体を経由する環化反応によって[4]CA_{2,8} を合成した (Figure 1a) 。置換基としては、柔軟なヘキシル基をもつものと、嵩高く剛直なトリイソプロピルシリル (TIPS) エチニル基をもつものの導入を行った。ヘキシル体は (12,8)らせん型・(11,9)らせん型・(10,10)アームチェア型カーボンナノチューブの骨格をもつ合計 6 種類の回転異性体混合物として得られた (Figure 1b) 。室温下アントラントレン環の回転による異性化は進行せず、有限長 CNT 分子に重要な、強固に一定の筒状構造を維持するという特徴をもつことが示された。一方で TIPS エチニル体においては立体障害の活用によって(12,8)らせん型回転異性体選択的な合成を達成した。続いて、 π 系の伸長が構築単位の回転障壁に及ぼす影響を解析した。[4]CC と比較すると、 π 系の伸長によってより強固に一定の筒状構造を保つことを見出した。さらに、TIPS エチニル体は X 線結晶構造解析によりその円筒状の分子構造を明らかにした (Figure 1c) 。また、単一の鏡像異性体が層状構造をなす特異なパッキング構造を明らかにし、らせん型 CNT の π - π 相互作用に関する新たな知見を得た (Figure 1d) 。

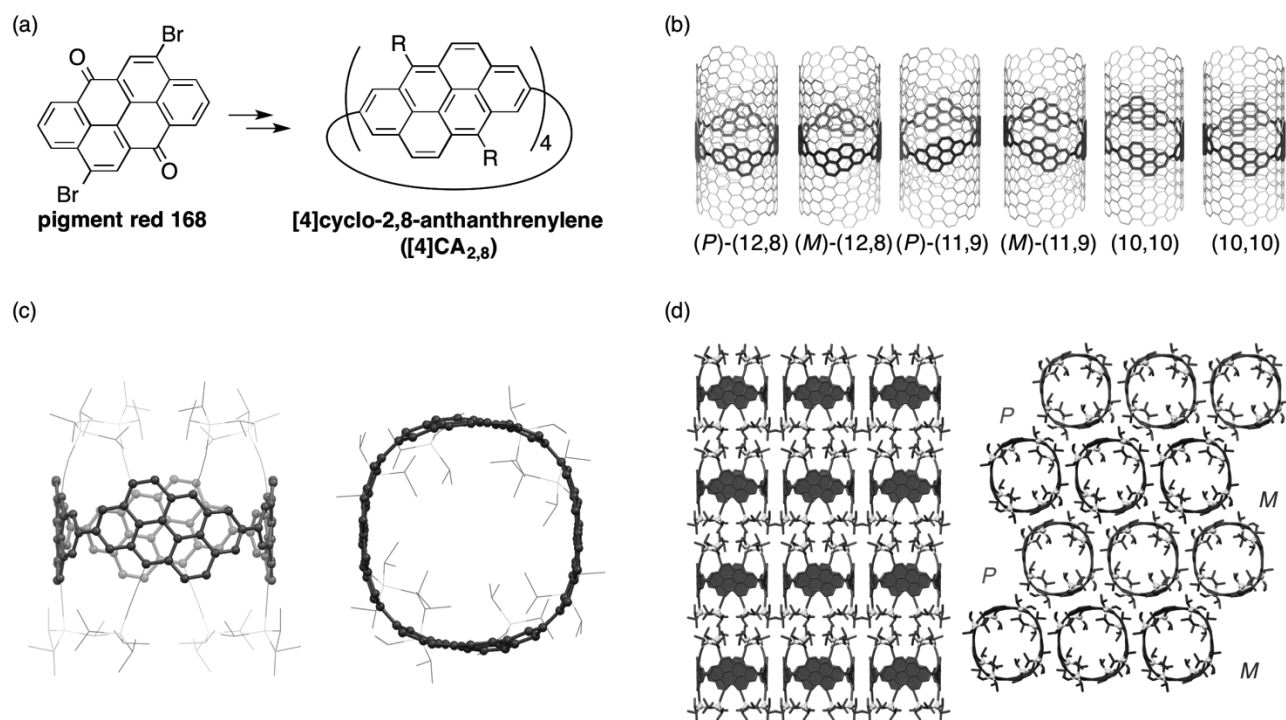


Figure 1. [4]Cyclo-2,8-anthanthrenylene ([4]CA_{2,8}). (a) Synthesis of [4]CA_{2,8}. (b) Possible atropisomers and corresponding chiral index of [4]CA_{2,8}. (c) Molecular structure of 6,12-TIPSe [4]CA_{2,8}. (d) Packing structure of 6,12-TIPSe [4]CA_{2,8}.

第3章 有限長単層カーボンナノチューブ分子の幾何学的指標

第3章では、これまでに適切な表現方法がなかった有限長 CNT 分子の長さ・構造の指標を考案した。一般に CNT の構造は「カイラル指数」と呼ばれる一組の整数 (n,m) により一義的に示される。CNT の幾何学的構造を示す多くの指標（チューブの円周 L 、直径 d_t など）がこの整数を用いて表されるが、有限の「長さ」を示す指標は存在しなかった。第2章の伸長型有限長 CNT 分子と以前の短い有限長 CNT 分子の長さの幾何学的指標による比較は不可能だった。そこで、長さを示す幾何学的指標、Length index t_f 、および構造（原子数・結合数）の完全さ（充填率）を示す指標である原子充填指標 F_a 、結合充填指標 F_b を定義した。提案した t_f はカイラル指数 (n,m) と両末端炭素原子の座標情報 $[(\square_1, \square_2)$ と $(\square_1, \square_2)]$ を用いて $t_f = \{\sqrt{3}[m(\alpha_1 - \beta_1) - n(\alpha_2 - \beta_2)]\} / (2\sqrt{n^2 + nm + m^2})$ により得られる。 t_f を用いることで、異なる構造をもつ有限長 CNT 分子の長さを定量比較することが可能となり、[4]CC から[4]CA へと伸長した場合、最大2倍となる伸長を達成したことを示した。今後、これらの指標が有限長 CNT 分子の構造化学の発展・深化の基盤として寄与することを期待している。

第4章 有限欠陥グラフェン分子とその錯視的構造

第4章では、有限原子欠損グラフェン分子であるシクロビス[4]ヘリセンの合成と構造解析を行った。グラフェン表面に観測されている原子欠損部位（Figure 2a）は、その物性に大きな影響を与えることが予測されている。しかしその構造は顕微鏡観察や理論計算から推測されているのみであり、実際の化学構造や挙動は明らかでない。そこで、分子性物質として取り扱える有限原子欠損グラフェン分子として、二つの[4]ヘリセンを二本の単結合で連結したシクロビス[4]ヘリセン（Figure 2c）を合成し、分子構造と動的挙動を解析した。各種スペクトル解析と理論計算により、（1）シクロビス[4]ヘリセンはやや歪んだキラルな π 平面からなる特徴的な構造をもつこと（Figure 2a）、（2）室温中容易にヘリセン部位のエピメリ化が進行すること、（3）溶液中において自己会合能を有すること、（4）単結晶中では単一エナンチオマーからなる積層構造をなすことを見出した（Figure 2b）。また余談ではあるが、シクロビス[4]ヘリセンの構造が「Penrose の階段」のような錯視的構造と見なせることを示し、有機化学において重要な位置を占める平面構造式が時に予想外の錯覚を生むことを明らかにした。

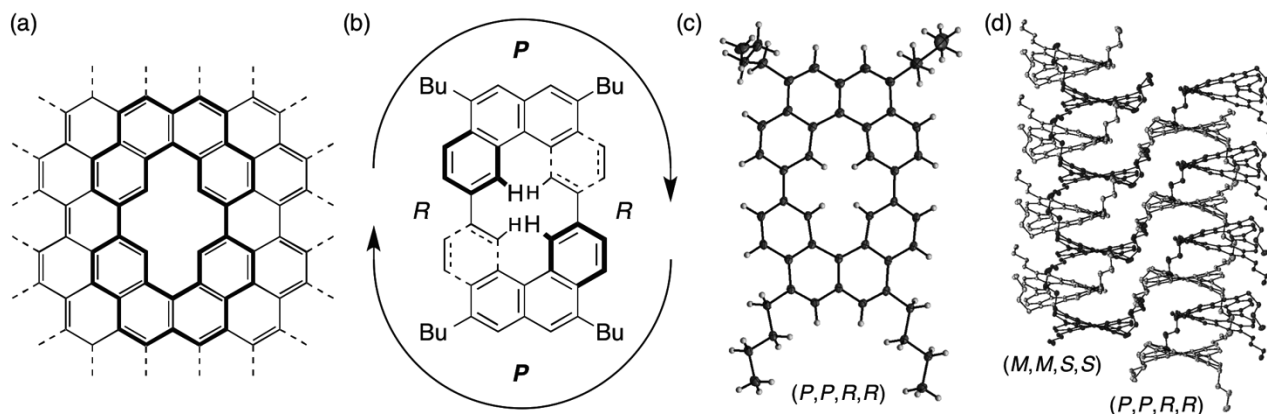


Figure 2. Cyclobis[4]helicene. (a) Proposed structure of di-vacancy of graphenes, (b) Structural formula of cyclobis[4]helicene. (c) Molecular structure of (P,P,R,R) -cyclobis[4]helicene. (d) Packing structure of cyclobis[4]helicene.

第5章 総括と今後の展望

本博士研究は、芳香族化合物を環状に連結したシクロアリーレンを有限ナノカーボン分子として捉え、その構造化学研究を行ったものである。第1章においてはナノカーボンと有限ナノカーボン分子の現在までの展開を概説した。第2章では π 系を伸長した新たな有限長カーボンナノチューブ分子、[4]シクロ-2,8-アンタントレニレンの合成と構造解析について述べた。第3章では、これまでに有効な構造評価法の確立していなかった有限長カーボンナノチューブのための幾何学的指標を提案した。第4章では、有限二原子欠損グラフェン分子、シクロビス[4]ヘリセンの合成と構造解析について述べ、また構造解析の過程で見出した「Penrose の階段」のような錯視的分子構造について考察を加えた。

本博士論文に記したシクロアリーレン、[4]シクロ-2,8-アンタントレニレンとシクロビス[4]ヘリセンは有限ナノカーボン分子としてその構造化学的理解に有用な知見を与えたのみならず、今後はその特異な構造と物性を活用することにより機能性材料としての展開が期待できる。

論文審査の結果の要旨

「有限ナノカーボン分子としてのシクロアリーレン類の合成と構造」と題した松野太輔氏の博士論文は全5章から構成されている。カーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボンの構造化学を研究課題に設定し、芳香族化合物を環状に連結したシクロアリーレンを「有限ナノカーボン分子」と捉え、その合成と構造化学研究を行った結果がまとめられている。

第1章では、本博士研究の背景として、ナノカーボンと有限ナノカーボン分子の構造化学についての現在までの研究が概説され、本博士論文で報告される有限ナノカーボン分子の位置づけが述べられている。

第2章では、チューブ長を伸長した有限長カーボンナノチューブ分子である[4]シクロ-2,8-アンタントレニレン（[4]CA_{2,8}）の合成と構造解析について述べられている。これまでに化学合成されたなかでも最も長い有限長カーボンナノチューブ分子を合成し、「剛直な壁構造をもつ筒状分子」の構造化学研究を発展させた。この合成では、大量に入手できる赤色顔料を出発原料に選び、さらに合成工程を工夫することで短工程かつ高効率な合成に成功している。構造化学的知見としては、[4]CA_{2,8}の回転異性速度の解析から、実験的に異性化障壁を明確にした。この知見から、チューブ長の伸長が回転異性化障壁に与える影響について考察を加えている。また、単結晶 X 線構造解析に成功し、筒状の分子構造を確認するとともに、結晶内でのカラム状・シート状配列構造という特異なパッキング構造を解明し、らせん型カーボンナノチューブの固体構造に新たな知見を与えた。

第3章では、有限長カーボンナノチューブ分子の長さや構造の完全さを評価するための新しい幾何学的指標の定義・提案を行っている。今後、飛躍的な進展が期待される有限長カーボンナノチューブ分子の議論にとって、重要な構造基盤を提示したものとなる。なお、この新しい指標を簡便に計算するための Web アプリットを開発・提供することで、新しい構造指標を関連研究者が簡便に活用できるようにしている。

第4章では、有限原子欠損グラフェン分子、シクロビス[4]ヘリセンの合成と構造解析、溶液中での動的挙動について述べられている。小分子内に四つのらせんねじれを持ちキラルに歪んだ分子構造を結晶構造解析により明らかにしている。さらに、その分子構造が「Penrose の階段」というだまし絵のような構造をもつことを見出している。

第5章では、本博士論文のまとめと今後の展望が述べられている。

本研究で得られた成果は、らせん型・アームチェア型カーボンナノチューブ及び原子欠損グラフェンという特異な分子構造をもつナノカーボン類の構造化学的理解に貢献するものである。

以上、本博士論文は松野太輔氏が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。したがって、松野太輔氏提出の博士論文は、博士（理学）の学位論文として合格と認める。